

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-105091

(43)Date of publication of application : 22.04.1997

(51)Int.Cl.

D21C 9/10

D21C 9/14

(21)Application number : 07-261119

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 09.10.1995

(72)Inventor : IGARASHI HIDEO
NISHI YUJI
IWASAKI MAKOTO

(54) PRODUCTION OF PULP HAVING HIGH WHITE DEGREE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce highly white pulp high in white degree, substantially not faded, and little in the lowering of the strength.

SOLUTION: This method for producing the highly white pulp comprises further bleaching bleached pulp comprising a lignocellulose substance in processes comprising the continuous sequences of a sodium thiosulfate bleaching process at a high temperature and in a high alkali concentration and a chlorine dioxide bleaching process. Therein, the chlorine dioxide bleaching process is performed in a chlorine dioxide addition amount of 1-3wt.% based on the absolutely dried pulp and in a chlorine dioxide/alkali ratio of 1/0.5 to 1/0.3 at a high temperature of 91-100° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.09.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-105091

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 C	9/10		D 2 1 C	9/10
	9/14			9/14
				A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-261119

(22) 出願日 平成7年(1995)10月9日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 五十嵐 英夫

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 西 裕二

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 岩崎 誠

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東雲研究センター内

(54) 【発明の名称】 高白色度パルプの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 白色度が高く、退色しにくく、強度低下の少ない高白色度パルプの製造方法。

【解決手段】 リグノセルロース物質より得られた漂白パルプを、更に高温高アルカリハイポ晒段と二酸化塩素晒段の連続したシーケンスからなる工程で漂白する高白色度パルプの製造方法において、該二酸化塩素晒段の工程が、二酸化塩素添加率が対絶対乾パルプ当たり1重量%から3重量%の範囲で、二酸化塩素／アルカリの添加率の比が1/0.05から1/0.3の範囲で、かつ91℃
10
以上から100℃未満の高温下で実施されることを特徴とする高白色度パルプの製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リグノセルロース物質より得られた漂白パルプを、更に高温高アルカリハイポ晒段と二酸化塩素晒段の連続したシーケンスからなる工程で漂白する高白色度パルプの製造方法において、該二酸化塩素晒段の工程が、二酸化塩素添加率が対絶乾パルプ当たり1重量%から3重量%の範囲で、二酸化塩素／アルカリの比が1／0.05から1／0.3の範囲で、かつ高温下で実施されることを特徴とする高白色度パルプの製造方法。

【請求項2】 二酸化塩素晒段の工程を91℃以上から100℃未満の高温下で実施することを特徴とする請求項1に記載の高白色度パルプの漂白方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリグノセルロース物質の漂白方法に関する。更に詳しくは、白色度が高く、かつ退色が少なく、強度低下の少ない高白色度パルプを得る方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】リグノセルロース物質を多くの用途に使用するためには、化学的あるいは機械的作用により得られたパルプを漂白する必要がある。クラフトパルプを包装資材のように白さを必要としない用途に使う場合を除いて、通常、塩素、次亜塩素塩（ハイポ）、二酸化塩素、酸素、過酸化水素、苛性ソーダ等の漂白剤および漂白助剤により漂白して、未晒パルプの着色原因物質である残留リグニン等を除去する必要がある。強度を要求される化学パルプの漂白においては、パルプ繊維自体の強度を高く保つために、炭水化物（セルロース等）の分解におよぼす影響を最小にするように、過激な一段の静的な漂白を避け、温和に漂白剤、漂白条件を変えていく多段漂白工程（シーケンス）を採るのが一般的である。

【0003】通常、まず塩素処理でリグニンを塩素化し可溶性を付加した後、次にアルカリでリグニンを溶解抽出する。その後更に、次亜塩素塩、二酸化塩素等を用いて、残留する少量のリグニンを分解除去し、漂白パルプを得る。塩素処理を（C）、アルカリ処理を（E）、次亜塩素塩処理を（H）、二酸化塩素処理を（D）、過酸化水素処理を（P）として表わすと、この漂白シーケンスは、使用する漂白剤および／または漂白助剤の順序にしたがい、C-E-H-E-D、C-E-D-E-D、C-E-H-P-D等の複数段の漂白段で行なわれる。近年有機塩素化合物の問題から、酸素晒を塩素段の前段で使用し、未晒パルプのリグニン量を半減し、その後の塩素段での塩素添加率を低減する方法が一般的になってきている。酸素を（O）とすると、シーケンスとしては、O-C-E-H-Dなどあり、これらの漂白シーケンスで得られたパルプの白色度（ハンター値）は、通常82%ないし85%である。

【0004】白色度が通常以上に高い領域まで漂白され

2

たものを、高白色度パルプと呼ばれ、シーケンスも通常晒のシーケンスで、各段の薬品添加率を上げたり、シーケンスを増やしたりして対処している。高白色度パルプの用途には、インキジェット用紙、熱転写記録用紙などの情報印刷用紙や写真用印画紙支持体などがある。特に写真用印画紙支持体の写真乳剤塗布面の表面の色相は、純白色が望ましく、この色相が黄色あるいは赤色に寄った場合には、印画紙上に形成される画像は、くすんだ感じ、あるいは全く冴えないものになる。したがって支持体の白色度を向上させる方法が、これまで種々検討されてきた。

【0005】その例として、

- 1) ポリオレフィン被膜層中に白色顔料を含有させる方法（例えば特開昭55-108658号公報）
- 2) ポリオレフィン被膜層表面に白色顔料を塗布させる方法（例えば特開昭59-177542号公報）
- 3) パルプを青色染料で染色し、原紙の見かけの白さを改善する方法（例えば特開昭58-105228号公報）

- 4) 白色度の高いパルプを用いることにより、原紙の白色度を高める方法

などがある。これらの方法のうち、4)が最も有効な方法であり、通常この方法が用いられている。

【0006】また支持体に使われる漂白パルプは、白色度が高いばかりではなく、白色度の安定性、すなわち退色しにくいパルプ特性も要求される。白色度の安定性は、パルプを熱に一定時間暴露した後の白色度を測定し、その前後の白色度の差から算出される退色度（The Bleaching of Pulp, P358, TAPPI PRESS 1979）、すなわちPC価（ポストカラーナンバー）で表示されるが、白色度の安定性は、漂白シーケンスあるいは漂白条件により大きく影響される。またパルプを高白色度化する場合は、漂白条件が厳しくなり、パルプの強度は低下し、支持体の剛度ならびに比引裂強度等の物性に大きな影響を与える。

【0007】特公昭58-43732号公報には、支持体用の漂白パルプの製造に、アルカリ性で過酸化水素を用いて製造する方法が述べられている。この過酸化水素を使った場合には、文献（The Bleaching of Pulp, P382, P384, TAPPI PRESS (1979), N. Hartler, TAPPI 43(11) 903 (1960)）にあるように、高温で、添加率が高く、時間が長いほど白色度は高く、かつ退色性も改善される。しかしながら過酸化水素を高温で用いた場合には、パルプ強度の低下を引き起こすことが知られている。さらに過酸化水素は高価であり、また爆発性を有し、その取扱い方に注意が必要である。

【0008】次亜塩素酸塩（ハイポ）は安価であり、漂白性は過酸化水素並であり、更に取扱いも過酸化水素などよりも簡単である。しかしハイポは、退色性に悪影響を及ぼし、ハイポ添加率が高いほど、温度が高いほど、

3

時間が長いほど退色性は悪化する (The Bleaching of Pulp, P383, TAPPI PRESS (1979))。これはハイポ漂白により漂白パルプのセルロース鎖の末端にカルボニル基が導入されるためと言われている (W.H. Rapson, C.B. Anderson, G.F. King, TAPPI 41(8)442 (1958))。またハイポ晒の温度が高くなるほど漂白性は向上するが、高温ではパルプ強度の低下が大きくなるなどの問題があった。

【0009】しかしながら本件発明者らは、この点について多角的に検討した結果、アルカリ添加率を通常のハイポ晒よりも過剰に加えた条件でハイポ晒 (高温高アルカリハイポ晒) をした後、二酸化塩素晒を行うと、高温でハイポ晒したにもかかわらず、粘度低下が少なく、かつ白色度の高いパルプが得られることを提案した (特開平4-222286号公報)。

【0010】二酸化塩素は高価であるが、漂白性が高く、セルロースやヘミセルロースを分解することなくリグニンを分解すると言った選択性の高さから、パルプ漂白では一般的に用いられている。通常の漂白パルプを製造する際の二酸化塩素晒は、処理温度が40℃から90℃の範囲で行われ、二酸化塩素の分解により生成する塩素酸塩と亜塩素酸塩の和が最小となるpH3.8で最も漂白性が高くなることが知られている (W.H. Rapson and C.B. Anderson, Transactions, Tech. Sect., C.P.P.A., 3, (2), 52-55 (June, 1977))。しかしながら、白色度90%以上のパルプを得るためには、二酸化塩素の添加率が通常の白色度のレベル (82~85%) に比べて高く、かつ高温で長時間処理する必要がある、この場合には、白色度は上昇するものの、二酸化塩素の分解によりpHが低下し、パルプ強度が低下するなどの問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本件発明者らは、二酸化塩素晒段の諸条件について多角的に研究した結果、高温高アルカリハイポ晒で漂白したパルプを、91℃以上から100℃未満の高温下で二酸化塩素晒する際に、二酸化塩素/アルカリの比が1/0.05から1/0.3の範囲で実施することにより、白色度を高く維持したままパルプ強度の低下を防ぐことができると言う、驚くべき効果の発見を基に、本発明を完成するに至った。従って本発明の目的は、高白色度パルプを得るための二酸化塩素漂白の有する利点を生かし、かつその欠点を解消するためになされたものであり、高白色度かつパルプ強度の高い漂白方法を提供することにある。本発明の他の目的は、白色度が向上するため、二酸化塩素晒での薬品添加率を大幅に低減できる漂白法を提供することである。本発明の他の目的は、退色が著しく少ない安定したパルプ品質を得ることができる漂白法を提供することであり、更に他の目的は排水負荷の少ない漂白パルプを製造する漂白法を提供することである。

4

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明はリグノセルロース物質より得られた漂白パルプを、更に高温高アルカリハイポ晒段と二酸化塩素晒段の連続したシーケンスからなる工程において漂白する高白色度パルプの製造方法において、該二酸化塩素晒段の工程が、二酸化塩素添加率が対絶乾パルプ当たり1重量%から3重量%の範囲で、二酸化塩素/アルカリの比が1/0.05から1/0.3の範囲で、かつ高温下で実施されること特徴とする高白色度パルプの製造方法に関する。また本発明は二酸化塩素晒段の工程を91℃以上から100℃未満の高温下で実施することを特徴とする高白色度パルプの漂白方法に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のリグノセルロース物質の漂白方法は、クラフトパルプ (KP)、アルカリパルプ (AP)、サルファイトパルプ (SP) 等の化学パルプは勿論、修正連続蒸解法 (Modified Continuous Cooking) で得られたパルプ、通常のクラフト法で蒸解後、酸素漂白されたパルプ、および修正連続蒸解法で蒸解後、酸素漂白された化学パルプにも適用可能である。更には木材パルプ、非木材パルプのいずれにも適用可能であることは言うまでもない。

【0014】これらのパルプは、用いられる漂白シーケンスとして、塩素段、アルカリ段、二酸化塩素段とハイポ段、アルカリに過酸化水素添加したいわゆるEop段、H₂O₂段、過酸化水素を酸素で加圧する加圧H₂O₂段、オゾン段、有機過酸化物を含む段があるが、その中から組み合わせで白色度が82~85%になる漂白シーケンスが選ばれる。その中では経済性を考えると、塩素 (C) - アルカリ (E) - ハイポ (H) - 二酸化塩素 (D) が最も一般的である。

【0015】本発明の漂白パルプの漂白系では、次亜塩素酸塩 (H段) に使用される次亜塩素酸塩は、実質的に次亜塩素酸カルシウムあるいは次亜塩素酸ナトリウムであるが、作業性を考えると次亜塩素酸ナトリウム (ハイポ) が良い。高温高アルカリハイポ晒について記述した特開平4-222286号公報に記載したように対絶乾パルプ当たりのハイポの添加率は0.1重量% (以下%は重量%) から3%の範囲であり、好ましくは0.3%から1.0%の範囲である。補助薬品として使われるアルカリは、当業者にとって公知の多くのアルカリ性化合物から選ぶことが出来るが、苛性ソーダが最も使いやすい。対絶乾パルプ当たりのNaOH添加率は通常のハイポ漂白よりも多く、1%から3%の範囲であり、好ましくは1.5%から2.0%の範囲である。反応温度も通常のハイポ漂白よりも高い、60℃から100℃の範囲であり、好ましくは70℃から75℃の範囲である。パルプ濃度は通常のハイポ漂白と同様に、5から20%の範囲であり、反応時間は0.5時間から2.5時間の範

5

囲であり、終 pH は 8 から 12 の範囲である。H 段後も他段後と同様に、洗浄あるいは圧縮工程を続行する。

【0016】二酸化塩素段（D 段）で使用される ClO_2 は、公知の ClO_2 発生法より得られるものが使用される。対絶乾パルプ当たりの ClO_2 の添加率は ClO_2 換算で 1 % から 3 % の範囲であり、好ましくは 1.5 % から 2.5 % の範囲である。 ClO_2 添加率が 1 % 未満では十分な高白度を得られず、また 3 % を越える場合は、残 ClO_2 が多くなるのみで白度の上昇はほぼ飽和となり、更には製造コストの上昇につながる。ここで使用される補助アルカリは、当業者にとって公知の多くのアルカリ性化合物から選ぶことができるが、苛性ソーダが最も使いやすい。苛性ソーダは、二酸化塩素／アルカリの比が 1/0.05 から 1/0.3 の範囲で添加することができる。二酸化塩素／アルカリの比が 1/0.05 未満では、強度低下を防ぐ効果が得られず、また 1/0.3 を超える場合では、アルカリ度が高くなり白度に悪影響を及ぼすため好ましくない。反応温度は 91℃ から 100℃ の範囲である。反応温度が 90℃ 未満では十分な高白度を得ることができず、また 100℃ を越える場合は、突沸する恐れがあることから常圧では処理が困難であり、加圧装置などの新たな設備を設ける必要があり好ましくない。反応時間は 1.5 時間から 8 時間の範囲であり、好ましくは 2 時間から 5 時間の範囲である。パルプ濃度は 5 % から 15 % の範囲である。

【0017】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれによりなら限定されるものではない。以下に示す実施例に於て、リグノセルロース物質の漂白条件およびパルプの物理的性質の測定は、特に示さない限り、次の操作手段によった。また実施例および比較例内の添加率は対絶乾パルプ当たりの重量％を示す。

【0018】高温高アルカリハイポ漂白（H 段）実験
晒広葉樹漂白パルプ（BKP と略、国内産広葉樹の混合材）絶乾 50 g を、プラスチック袋に取り、対パルプ 2.0 % のアルカリと 1.0 % のハイポを添加し、イオン交換水を加えて 10 % に濃調した後、十分に攪拌し、70℃ で 2 時間保持した。反応終了後袋から試料を取り出し、洗浄し、遠心脱水した。

二酸化塩素漂白（D 段）実験

遠心脱水した H 段パルプをプラスチック袋に取り、所定量の苛性ソーダおよび ClO_2 を添加し、イオン交換水を加えて 10 % に濃調した後、十分に攪拌し、所定温度

6

で所定時間保持した。反応終了後袋から試料を取り出し、洗浄後、遠心脱水した。

【0019】パルプ物理的性質の測定

最終パルプの白度は、遠心脱水洗浄したパルプを離解後、Tappi 試験法 T 205 os-71（JIS P 8209）に従って坪量 60 g/m² のシートを作製し、JIS P 8123 に従って測定した。またパルプの粘度は、遠心脱水洗浄したパルプを、手で細かくほぐした後、Tappi 試験法 T 230 OS-82 に従って測定した。裂断長および比引裂き強は、遠心脱水洗浄したパルプを PFI ミルでカナディアンスタンダードフリーネス 300 ml に叩解し、上記と同様な方法に因って坪量 60 g/m² のシートを作製し、製紙用パルプの強さ試験法（JIS P 8113、8116）に従って測定した。退色試験は、漂白後のパルプを 105℃ の送風循環式恒温槽で 2 時間退色させた後、白度の測定の場合と同様に、JIS P 8123 に従って測定した。また退色度は下記の式より計算された PC 値で表示した。

$$\left((1 - \text{退色後白度})^2 / 2 \times \text{退色後白度} - (1 - \text{退色前白度})^2 / 2 \times \text{退色前白度} \right) \times 100$$

【0020】実施例 1、2

実施例 1 は、実機の KP 蒸解法で製造した未晒広葉樹パルプ（カップー価 16.8）を O_2 -C-E-H-D シーケンスで漂白し（白度 85.5 %）、実験に用いた場合を示す。実施例 1 では、D 段での漂白温度 95℃、 ClO_2 添加率は 2.0 %、保持時間 4 時間の条件で、補助アルカリとして NaOH を 0.15 % 添加して漂白した例である。実施例 2 は、D 段での漂白温度、 ClO_2 添加率、保持時間は実施例 1 と同一条件で、補助アルカリを 0.3 % 添加して漂白した例である。その結果を表 1 に示す。

【0021】比較例 1、2、3

比較例 1、2、3 は、実施例 1、2 と同一のパルプを用いた場合を示す。比較例 1 は、D 段での漂白温度 95℃、 ClO_2 添加率 2.0 %、保持時間 4 時間の条件で、補助アルカリとして NaOH を 0.01 % 添加して漂白した例である。比較例 2 は、D 段での漂白温度、 ClO_2 添加率、保持時間は比較例 1 と同一条件で、補助アルカリを 0.9 % 添加して漂白した例である。比較例 3 は、漂白温度 70℃ で、温度以外の条件は実施例 2 と同一条件で漂白した例である。その結果を表 1 に示す。

【0022】

【表 1】

7

8

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
漂白前段での処理	KP/O ₂	KP/O ₂	KP/O ₂	KP/O ₂	KP/O ₂
パルプのカッパー価	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8
BKP粘度(cP)	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8
BKP白色度(%)	85.5	85.5	85.5	85.5	85.5
D 段条件					
ClO ₂ 添加率(%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
アルカリ添加率(%)	0.15	0.3	0.01	0.90	0.3
ClO ₂ /アルカリ比	1/0.075	1/0.15	1/0.005	1/0.45	1/0.15
漂白温度(℃)	95	95	95	95	70
保持時間(時間)	4	4	4	4	4
白色度(%)	92.9	93.1	92.3	91.6	90.6
P C 価	0.13	0.11	0.16	0.15	0.20
粘度(cP)	7.3	7.6	6.8	7.1	8.0
裂断長(Km)	6.2	6.5	5.7	6.0	7.2
比引裂き強さ	64	69	53	61	74

【0023】実施例3、4

実施例3、4は、実機の修正連続蒸解法(MCCと略)で製造した未晒広葉樹パルプ(カッパー価12.2)をO₂-C-E-H-Dシーケンスで漂白(白色度85.2%)した場合の実験を示す。実施例3では、D段での漂白温度95℃、ClO₂添加率2.0%、保持時間4時間の条件で、補助アルカリとしてNaOHを0.15%添加して漂白した例である。実施例4は、D段での漂白温度、ClO₂添加率、保持時間は実施例3と同一条件で、補助アルカリを0.5%添加して漂白した例である。その結果を表2に示す。

【0024】比較例4、5、6

30 比較例4、5、6は、実施例3、4と同一のパルプを用いた場合を示す。比較例4は、D段での漂白温度95℃、ClO₂添加率2.0%、保持時間4時間の条件で、補助アルカリとしてNaOHを0.01%添加して漂白した例である。比較例5は、D段での漂白温度、ClO₂添加率、保持時間は比較例4と同一条件で、補助アルカリを1.0重量%添加して漂白した例である。比較例6は、漂白温度70℃で、温度以外の条件は実施例4と同一条件で漂白した例である。その結果を表2に示す。

40 【0025】

【表2】

	実施例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5	比較例 6
漂白前段での処理	MCC/O ₂	MCC/O ₂	MCC/O ₂	MCC/O ₂	MCC/O ₂
パルプの価値	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
BKP粘度(cP)	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3
BKP白色度(%)	85.2	85.2	85.2	85.2	85.2
D 段条件					
ClO ₂ 添加率(%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
アルカリ添加率(%)	0.15	0.5	0.01	1.00	0.5
ClO ₂ /アルカリ比	1/0.075	1/0.25	1/0.005	1/0.5	1/0.25
漂白温度(℃)	95	95	95	95	70
保持時間(時間)	4	4	4	4	4
白色度 (%)	93.2	93.4	92.5	91.8	90.9
P C 値	0.11	0.10	0.15	0.15	0.18
粘度(cP)	6.4	6.9	6.0	6.3	7.1
裂断長(Km)	5.7	6.5	4.9	5.5	6.8
比引裂き強さ	51	64	44	49	70

【0026】前記表1から表2から見て、漂白されたパルプを高温高アルカリハイポ晒した後、91℃以上から100℃未満の高温下で二酸化塩素漂白する際に、二酸化塩素／アルカリの比が1/0.05から1/0.3の範囲で補助アルカリを添加して製造したパルプは、添加しない場合と較べて、白色度が高く、かつ裂断長および比引裂き強さなどの強度の低下が少なく、また退色性も改善されていることは明らかである。

【0027】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明 40

方法の新規な漂白法により従来法と比較して、パルプの白色度が高く、かつ強度の高いパルプを提供することが可能となった。また退色しにくいので、白色度の目標を下げることができ、その結果、同一白色度を得る場合には薬品添加率を減少でき、また排水負荷を低減できることが期待できる。また薬品添加率の減少によりパルプ強度もさらに向上する。また本発明方法は、通常の漂白段に、大幅な設備の変更を必要としないという点で設備上の利点があるばかりではなく、薬品添加率も大きく低減できる可能性があるなど経済性にも優れている。